

PRODUCTION OF POLYESTER FIBER

Patent Number: JP7070819
Publication date: 1995-03-14
Inventor(s): NAGAO MASAYASU; others: 01
Applicant(s):: TEIJIN LTD
Requested Patent: ☐ JP7070819
Application Number: JP19930210498 19930825
Priority Number(s):
IPC Classification: D01F6/62 ; D01D5/098
EC Classification:
Equivalents: JP3229084B2

Abstract

PURPOSE: To provide a direct spinning and stretching method capable of stably producing a high-modulus and low-shrink polyester fiber.

CONSTITUTION: In drawing an ethylene terephthalate-based polyester at 2500 to 6000m/min to form an unstretched fiber having ≥ 0.85 intrinsic viscosity and $\geq 1.365\text{g/cm}^3$ density, applying an oil agent thereto and subsequently applying multiple stretch heat treatment thereto in two or more stages without winding it, this method for production of a polyester fiber comprises (1) applying an oil agent having $\leq 10\text{wt.}\%$ water content and ≤ 50 centistoke viscosity, (2) applying the first stage stretching treatment at ≤ 70 deg.C in a ratio of $\geq 60\%$ based on the whole draw ratio and (3) applying stretching treatments at ≤ 100 deg.C in the second and later stages.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70819

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/62	3 0 1 P	7199-3B		
	H	7199-3B		
	3 0 2 D	7199-3B		
D 0 1 D 5/098		7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-210498

(22) 出願日 平成5年(1993)8月25日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 長尾 正康

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内

(72) 発明者 長棟 恵示

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 ポリエステル繊維の製造方法

(57) 【要約】

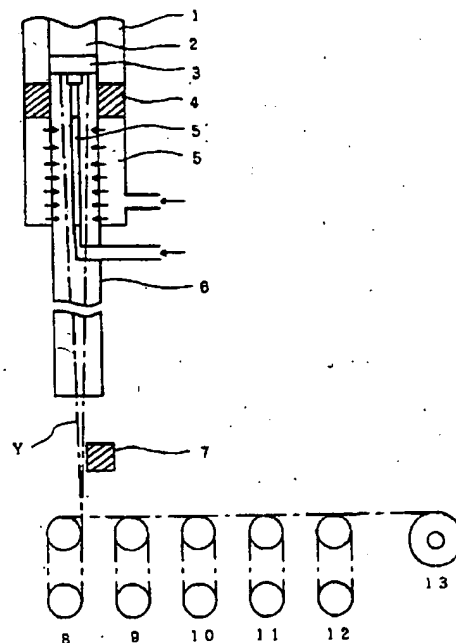
【目的】 高モジュラス低収縮ポリエステル繊維を安定に製造することのできる直接紡糸延伸方法を提供すること。

【構成】 エチレンテレフタレート系ポリエステルを、2500～6000m/分の速度で引き取って固有粘度0.85以上、密度1.365g/cm³以上の未延伸糸を得、これに油剤を付与した後巻き取ることなく2段以上で多段延伸熱処理するに際し、

①含水率が10%以下、粘度が50センチストークス以下の油剤を付与する

②第1段延伸を70℃以下の温度で全延伸倍率の60%以上延伸する

③第2段以降の延伸を100℃以下の温度で行うことからなるポリエステル繊維の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にエチレンテレフタレート単位より構成されるポリエステルを引取り速度2500~6000m/分で溶融紡糸して固有粘度0.85以上、密度1.365g/cm³以上の未延伸糸を得、これに油剤を付与した後一旦巻き取ることなく連続して2段以上に多段延伸し、次いで熱処理することからなるポリエステル繊維の製造方法において、(1)含水率が10%以下でかつ粘度が50センチストークス以下の油剤を付与すること、(2)第1段延伸を、70℃以下の温度で全延伸倍率の60%以上延伸すること、(3)第2段以降の延伸を、100℃以下の温度で延伸すること、を特徴とするポリエステル繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は工業用途に好適なポリエステル繊維、特にタイヤコードやVベルト用、ゴムホース用として、レーヨン並の高モジュラス、低収縮で、かつレーヨンに比べて高強力な熱寸法安定性に優れた産業用ポリエステル繊維を直接紡糸延伸法によって効率よく安定に製造する方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリエステル繊維は、種々の優れた特性を有するため、衣料用のみならず工業用としても広く利用されている。特に高強度でかつ寸法安定性に優れたポリエステル繊維は、工業用途に有用で、タイヤ用途のみならず、産業資材用途にも使用されているが、最近益々高度の性能が要求されている。例えばタイヤコード用としてはタイヤ成型時の歩留り向上のため、更に低収縮化や乗心地向上のために高モジュラス化、また大型タイヤの適用には耐疲労性の向上等である。一方Vベルト用コードとしてはメンテナンスフリーのために高モジュラス化、更に大型の高負荷ラップドベルト用コードとしては伸度の大きな高タフネスや耐疲労性が要求されている。

【0003】 以上の品質要求に対して、近年実用化されるに至った高速紡糸直接延伸法によって得られるポリエステル繊維は低収縮率であり、この特徴をコードとして生かすと、従来のポリエステルコードと同等以下の収縮率を保持してコードを高モジュラス化できるといった特徴を有する。

【0004】 例えば特開昭53-58032号公報で提案されているように、従来に比べ高配向な未延伸糸から出発し、これを延伸した繊維を用いたタイヤコードはハイモジュラス、低収縮、耐疲労性で従来のポリエステルコードに比べて著しく改善されており、その高速走行時の操縦安定性や乗心地に優れ、またタイヤ成型時の凹凸(いわゆるデントバルヂ)が少なく、好まれて使用されつつある。

【0005】 また特開昭57-154410号公報には、紡糸速度2000~5000m/分で引き取った複

屈折 $20 \times 10^{-3} \sim 97 \times 10^{-3}$ の比較的高配向の未延伸糸を1.5~3.0倍に延伸して高モジュラス、低収縮糸を得る製造方法が述べられており、この繊維を用いたポリエステルコードは例えば中間伸度が4.6%、180℃における乾熱収縮率が3.4%のレーヨンに近い高モジュラス、低収縮コードであることが開示されている。

【0006】 しかしこの方法では、レーヨンに近い低収縮を得ようとするとき紡糸速度を5000m/分もの高速にする必要があり、紡糸引取り後一旦巻き取ることなくいわゆる直接紡糸延伸法を行おうとすると、延伸速度は7500m/分もの超高速にする必要がある。このような超高速のもとで高配向の未延伸糸を延伸しようとするとき、糸切れの発生が顕著であるという欠点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、産業資材用途に適した、レーヨンやビニロンに近い高モジュラス、低収縮なる特性を有し、かつレーヨンに比べて高強力な、熱寸法安定性の優れたポリエステル繊維を、直接紡糸延伸法によって効率よく安定に製造する新規な方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記した本発明の目的は、実質的にエチレンテレフタレート単位より構成されるポリエステルを引取り速度2500~6000m/分で溶融紡糸して固有粘度0.85以上、密度1.365g/cm³以上の未延伸糸を得、これに油剤を付与した後一旦巻き取ることなく連続して2段以上に多段延伸し、次いで熱処理することからなるポリエステル繊維の製造方法において、(1)含水率が10%以下でかつ粘度が50センチストークス以下の油剤を付与すること、(2)第1段延伸を、70℃以下の温度で全延伸倍率の60%以上延伸すること、(3)第2段以降の延伸を、100℃以下の温度で延伸すること、を特徴とするポリエステル繊維の製造方法、を採用することによって達成される。

【0009】 本発明で用いられるポリエステルは、実質的にエチレンテレフタレート単位より構成されるポリエステルである。ここで「実質的」とは、分子鎖中にエチレンテレフタレート単位を90モル%以上、好ましくは95モル%以上含むことをいい、共重合成分を10モル%以下の割合で含んでも差し支えない。好ましく用いられる共重合成分としては、例えばイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、オキシ安息香酸、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメリット酸、ペンタエリスリトール等があげられる。またこれらのポリエステルには安定剤、着色剤等の添加剤を含んでも差し支えない。

【0010】 次に本発明の方法及びそれによって得られ

る繊維に関して理論的背景を含めて詳細な説明をする。本発明者らは、レーヨンやビニロンに近い高モジュラス、低収縮なる特性を有するポリエステル繊維の製造法について、前記従来技術における問題点を克服すべく鋭意検討した結果、本発明の目的とするところの熱寸法安定性に優れたポリエステル繊維が糸切れなく安定して製造できることを見出し本発明に到達したのである。

【0011】高モジュラス、低収縮なる特性を有するポリエステル繊維は、特開昭53-58032号公報、特開昭57-154410号公報に示される如く、高速紡糸によって得られた比較的高配向結晶性の未延伸糸を出発繊維とし、これを延伸熱処理して得られることが知られている。本発明者らは、これら製糸技術について更に詳細に検討した結果、高モジュラス、低収縮なる特性の源となるのは未延伸糸の配向度よりも結晶性の増大が支配的影響を及ぼしていることをつきとめた。

【0012】すなわち、レーヨン並の高モジュラス、低収縮なるポリエステル繊維を得るためには、ポリエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリマーを溶解紡糸し冷却した紡出糸を比較的高速で引き取って、まず固有粘度0.85以上、密度 1.365 g/cm^3 以上の未延伸糸となす必要がある。未延伸糸の密度が上記範囲より小さい場合には、本発明の目的とする低収縮糸が得られない。一方固有粘度が0.85より低い場合には、結晶化が進みにくいため、高モジュラス、低収縮糸が得られにくく、また工業用繊維として使用する場合耐久性に問題がある。

【0013】このような結晶性未延伸糸を得るための条件は、ポリマーの粘度、冷却条件、引取り速度等の条件が複雑に影響しているので適正化する必要があるが、紡糸引取り速度は2500~6000m/分が必要で、紡糸速度が2500m/分未満であると結晶化が進みにくいため、高モジュラス、低収縮糸が得られず、一方6000m/分を越すと工業用繊維に必要な強度が出にくく、

【0014】このようにポリマー粘度と冷却条件をさらにコントロールすることによって、本発明の目的に必要な密度 1.365 g/cm^3 以上の未延伸糸を得ることができるが、この際 Δn は 70×10^{-3} 以上と高配向となる。引き取られた未延伸糸は一旦巻き取られることなく延伸工程に送られるが、該未延伸糸には、平滑性、集束性、制電性等を付与するための油剤が紡糸過程で付与されている。油剤は原液のまま付与される場合、非水系溶媒で希釈されて付与される場合、水系エマルジョンで付与される場合等々、種々の性状で付与されるが、従来は水系エマルジョンの状態では糸条に付与される場合が最も一般的であった。本発明者らは、本発明の目的を達成するための高速紡糸直延伸法において、糸切れのない良好な工程調子を得るためには、油剤の付与条件が特に重要な影響を及ぼしていることをつきとめた。即ち、油剤

に含まれる水分率は10%以下、好ましくは5%以下、更に好ましくは1%以下であることが必要である。水分率が10%より高い場合には、延伸において水分の蒸発潜熱により熱効率が低下するため、延伸予熱が必要となりその温度も高くする必要となる結果、これによって高配向未延伸糸は結晶化を引き起こして延伸性が悪化する。このような油剤を付与するに当って油剤は常温のままでもよいし、また加温して粘度を下げてよいが、粘度が50センチストークス(CSt)以下、好ましくは45CSt以下である油剤を使用することが必要である。粘度がこれを超える場合には繊維上の油剤の潤滑性や均一付着性が不良となり、糸切れが多発するため好ましくない。

【0015】本発明で好ましく使用される油剤を構成する成分としては、オレイルオレート、イソステアerylオレート、ジオレイルアジベート、エチレングリコールジオレート、ネオペンチルグリコールジラウレート、トリメチロールプロパントリデカネート、グリセリントリオレート、ヤシ油、ナタネ油のような高級脂肪酸と1価あるいは多価の高級アルコールのエステル、ジアルキルチオジプロピオネートのような含イオウエステル、トリイソステアerylトリメリテート、ビスフェノールAジオレートのような含芳香族エステルより選ばれた平滑剤成分、POEアルキルエーテル、POEアルキルフェニルエーテル、POEアルキルアミノエーテル、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ヒマシ油等の多価アルコールのPOEエーテルエステルより選ばれたノニオン活性剤成分、高級アルキルスルホネート、高級アルキルホスフェート等より選ばれたアニオン成分、硬化ヒマシ油、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、マレイン酸、ステアリン酸等の成分の組み合わせからなる分子量3000以上の高分子量ポリエステル系活性剤成分、分子量1000以上のPO/EO高分子量ポリエーテル成分、等をあげることができ、これらの成分を適宜組合せて用いればよい。すなわち、これら成分の選択にあたっては、工業用繊維として必要とされる平滑性、集束性、制電性等の表面特性を具備せしめると共に、油剤成分によって変化する繊維と延伸ローラー表面間の摩擦、繊維対繊維の摩擦、繊維やローラー表面に形成される油剤油膜の強さ等を勘案しつつ、高速紡糸直延伸法での糸切れが少なく良好な工程調子を示す油剤成分組成が選択される。

【0016】選択された油剤成分種及び組成比率は、本発明で規定する油剤粘度に影響する。一般的には分子量が大きいほど、アルキル基の分岐度が大きいほど、また脂肪族より芳香族成分がふえるほど油剤粘度は増大する。したがって、油剤粘度を低減させるためには、油剤成分としては分子量が小さく、アルキル基の分岐度をおさえ、主として脂肪族成分から成り立つ油剤を選択すればよいが、そのような油剤では平滑性や油膜の強度が不

足し、工程調子が悪化することもあるので、これらのバランスの上に適当な油剤成分を選択することが重要である。

【0017】本発明における含水率が10%以下の油剤（実質的に非水系油剤と称する）としては、油剤成分のみ100%使いのストレート油剤として吸油してもよいし、また低粘度鉱物油や低粘度ポリエーテルの如き非水系溶剤で油剤成分を希釈して用いてもよい。ストレート油剤として使用する場合、油剤粘度を低下させるためには低粘度の油剤成分を用いるか、常温で高粘度の油剤成分を用いる場合には加温して粘度を下げるのが好ましい。また溶剤で油剤を希釈して用いる場合には、希釈率を上げることにより容易に粘度を下げる事が可能である。

【0018】このように実質的に非水系油剤を付与された未延伸糸は、比較的低温での延伸が可能となるが、本発明においては、第1段延伸を70℃以下、好ましくは60℃以下の温度で全延伸倍率の60%以上延伸した後、第2段以降の延伸を100℃以下の温度で延伸して多段延伸することが必要である。第1段延伸の予熱温度が70℃を超えたり、第2段以降の予熱温度が100℃を超えた場合には、高配向未延伸糸であるが故に、低温結晶化が進行しやすく延伸性が悪化する。一方、第1段延伸における延伸倍率が全延伸倍率の60%未満の場合には、第2段以降の延伸における負荷が増大して糸切れが増加するため好ましくない。

【0019】以下、本発明の好ましい実施態様を、図面を参照しながら具体的に詳述する。ポリエステルポリマーは紡糸機で熔融された後、紡糸口金（3）より細孔を通じて紡出される。該紡出糸は口金と冷却風吹出装置（5）との間に設けられた保温筒（4）を通った後、冷却風吹出装置から冷風を吹付けられて急冷されて冷却筒（6）の中で冷却固化され、油剤付与装置（7）で油剤を付与された後、紡糸速度2500～6000m/分で引取りロール（8）で引き取られる。油剤付与装置としてはオイリングロール、計量給油ノズル等、種々のタイプが用いられるが、非水系ストレート油剤の場合には計量給油ノズルが適している。

【0020】引取りロール（8）で引き取られた未延伸糸は、一旦巻取ることなく引続き第1延伸ロール（9）、第2延伸ロール（10）に通され、70℃以下の温度、好ましくは60℃以下の温度で全延伸倍率の60%以上の倍率にて第1段延伸が行なわれる。

【0021】更に、糸条は第2延伸ロール（10）と第3延伸ロール（11）において、100℃以下の温度、好ましくは80℃以下の温度で延伸される。全延伸倍率は、未延伸糸の引取速度によっても異なるが、1.4～2.0倍になるように延伸することが望ましい。延伸段数は3段以上の多段にして延伸してもよいが、全延伸倍率が1.4倍未満の場合には、産業資材用途に適したレ

ーヨン並以上の高強力糸を得ることが困難となり、一方2.0倍以上では糸切れが増加して安定した延伸が困難となる傾向がある。

【0022】延伸された糸条は、第3延伸ロール（11）上でポリエステル融解温度-30℃から融解温度-100℃の範囲で熱処理された後、弛緩ロール（12）との間で0～10%の弛緩処理が施され、次いで巻取速度4500m/分以上の速度で巻取機（13）に巻取られる。

【0023】以上に詳述した本発明により得られるポリエステル繊維をゴム補強用コードとして使用する場合、例えば次の如き方法を適用することが好ましい。すなわち該ポリエステル繊維を撚係数 $K=T\sqrt{D}$ （ T は10cm当りの撚数、 D は撚糸コードの総デニール）が900～2500で合撚して撚糸コードとなし、該撚糸コードを接着剤処理した後に235～250℃で熱処理する。この熱処理時の強力が1.0～2.0g/dの範囲で、実質的に延伸が起こらない条件で熱処理することが好ましい。

【0024】かかる方法により得られるポリエステルコードは、荷重2.0g/d時の中間伸度 E （%）と乾熱収縮率 S （%）との合計（ $E+S$ ）が5.5以下と高モジュラスであり、かつ極めて低収縮性を示す。ここで乾熱収縮率は150℃の温度のものでありJIS L-1017-1963（5.12）に準拠した。

【0025】

【発明の作用効果】以上に詳述したとおり、本発明では密度が1.365g/cm³以上の高速紡糸された未延伸糸を比較的低温で延伸しているため、紡糸直延伸でも巻取り速度をそれほど速くなくとも高モジュラス低収縮糸が得られる。しかも、該延伸は2段以上にわけて段階的に施すとともに、油剤として含水率が低く低粘度の油剤を付与しているため、本発明の如く比較的低温であっても極めて安定して延伸できるのである。

【0026】したがって、本発明によれば、タイヤコードのほか、Vベルト、タイミングベルト、搬送用ベルト等の各種ベルト類、オイルブレーキホース等の各種ホース類、繊維補強ゴムシート、コーテッドファブリック等の用途に有用されるレーヨン並の高モジュラス低収縮なるポリエステル繊維を効率的に製造することが可能となる。

【0027】

【実施例】固有粘度1.10、カルボキシル末端基濃度10eq/10⁶gのポリエチレンテレフタレートチップをエクストルーダー型紡糸機で紡糸温度300℃で熔融吐出し、図1に示す装置で直接紡糸延伸した。紡糸口金は細孔径1.2mmφ、孔数600個のものをを用い、吐出量は紡糸・延伸速度に応じて変更したが、直接紡糸延伸後の巻取った繊維の撚度が約1500デニールとなるようにした。また口金直下には長さ10cm、昇降気

温度300℃の口金保温筒を設け、その下の外周に設けられた円筒状冷却風吹出装置より25℃の冷却風を500mmに亘って8Nm³/分吹付けながら紡出糸を急冷固化させた。紡出糸は引続き給油ローラーであるいは給油ノズルで、表1に示す油剤を付与した後表2記載の速度で引き取った。

【0028】引き取られた未延伸糸は、一旦巻取ることなく引取りロールと第1延伸ロールの間で2%のストレッチを付与した後、第1延伸ロール、第2延伸ロール、第3延伸ロールで表2記載の条件で延伸熱処理し、次いで弛緩ロールで3%の弛緩を与えた後巻取った。

【0029】表2に示す如く、紡糸条件を変えることによって未延伸糸の特性を変化させたが、延伸倍率は未延伸糸の特性に合わせて変更し、延伸糸残留伸度が10~13%になるよう全延伸倍率を設定し、各延伸ロール間の延伸倍率配分は引取ロールと第1延伸ロール間が1.02、第1、第2延伸ロール間が全延伸倍率の80%とし、残りを第2、第3延伸ロール間で延伸した。

【0030】得られた延伸糸に下撚40T/10cmを付与し、次いで2本合糸して上撚40T/mを付与して*20

*1500de×2本の生コードとした。この生コードを接着剤(RFL液)に浸漬の後、6.75kg強力時の中間伸度が3.5%となるよう240℃で2分間緊張熱処理して処理コードを作成した。得られた延伸糸、処理コードの特性と製糸安定性を表3に示す。

【0031】

【表1】

油剤名	A	B
ジアルキルチオシアロビオネート	58	80
高分子量活性剤	-	15
PO/EOポリエーテル	10	-
POE硬化ヒマシ油エーテル	20	-
POE硬化ヒマシ油トリアルキルエステル	5	3
POEアルキルアミノエーテル	5	-
アルキルホスフェートNa	2	2

【0032】

【表2】

実験No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
紡糸引取速度	m/分	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	4000	5000
油剤	油剤種類	(表1)	A	A	A	B	A	A	A	A	A
条件	油剤性状	*1	(イ)	(ロ)	(ハ)	(イ)	(イ)	(イ)	(イ)	(イ)	(イ)
	含水率	%	0	0	70	0	0	0	0	0	0
	温度	℃	60	30	30	60	60	60	60	60	60
	粘度	CSt	40	45	12	68	40	40	40	40	40
未延伸糸	固有粘度	-	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.92	0.91
延伸糸	複屈折率	×10 ⁻³	75	75	75	75	75	75	75	91	110
	密度	g/cm ³	1.367	1.367	1.367	1.367	1.367	1.367	1.367	1.372	1.376
延伸条件	第1延伸ロール温度	℃	40	40	40	40	60	80	100	60	40
	第2延伸ロール温度	℃	80	80	80	80	80	100	120	80	80
	第3延伸ロール温度	℃	225	225	225	225	225	225	225	225	225
	第1段延伸倍率	倍	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.45	1.40
	第2段延伸倍率	倍	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.29	1.08
	全延伸倍率	倍	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.50	1.42

印: 比較例

*1: (イ) ストレート油剤 (ロ) 30秒乾油剤希釈液(純分80%)

(ハ) 水系エマルジョン(純分30%)

【0033】

【表3】

実験No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
製糸性	断糸	回/トン	1.3	1.2	2.3	2.1	1.4	2.5	3.1	2.8	1.6
	表面毛羽	本	1	1	8	5	2	8	10	7	3
延伸糸	強度	g/d	6.8	7.0	6.9	6.9	7.0	6.8	6.7	6.7	6.3
	伸度	%	12.0	11.7	11.8	11.8	12.1	11.9	11.8	11.4	11.0
処理コード	強力	kg	19.5	19.7	19.8	19.7	19.7	19.8	19.7	18.2	17.8
	伸度	%	16.7	16.5	16.6	16.6	16.8	16.7	16.9	15.6	15.0
	中間伸度E	%	3.5	3.5	3.6	3.6	3.6	3.5	3.6	3.5	3.6
	乾燥収縮率S	%	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6	1.8	1.8	1.5	1.1
	E+S	%	5.2	5.2	5.3	5.2	5.2	5.3	5.4	5.0	4.7

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造法の工程正面図を示す。

【符号の説明】

- 1 スピンプロック
- 2 バック
- 3 紡糸口金
- 4 保温筒
- 5 冷却風吹出装置
- 6 冷却筒

- 7 油剤付与装置
- 8 引取ロール
- 9 第1延伸ロール
- 10 第2延伸ロール
- 11 第3延伸ロール
- 12 弛緩ロール
- 13 巻取機
- Y 未延伸糸系条

【図1】

